

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-016566

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 2/16  
H01M 4/58  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 09-163716

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 20.06.1997

(72)Inventor : IGAWA MICHIKO  
TSURUOKA SHIGEO  
YOSHIKAWA MASANORI  
MURANAKA TADASHI

---

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the safety by using a positive electrode active material covered with a metal containing at least one selected from Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, and Mo and/or an intermetallic compound obtained by the combination of a plurality of thereof, and/or an oxide thereof.

SOLUTION: The positive electrode surface on the side opposite to a negative electrode is preferably covered with a metal containing at least one selected from Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, and Mo and/or an intermetallic compound obtained by the combination of a plurality of thereof, and/or an oxide thereof. The separator surface on the side opposite to the positive electrode is preferably covered with a metal containing at least one selected from Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, and Mo and/or an intermetallic compound obtained by the combination of a plurality of thereof, and/or an oxide thereof.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-16566

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
			D
2/16		2/16	L
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-163716

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月20日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 井川 享子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 鶴岡 重雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電 池

(57) 【要約】

【課題】従来よりも過充電や圧壊、火中投棄などに対して安全性の高い電池を提供する。

【解決手段】正極活物質の周りにTi, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Moから選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、該正極における正極活物質の周りにTi, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Moから選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする正極およびそれを用いた電池。

【請求項2】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、該負極に対向する側の正極表面に、Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Moから選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする正極およびそれを用いた電池。

【請求項3】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなり、かつ該正極と該負極の間をセパレータで隔離された可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、該正極に対向する側の該セパレータ表面に、Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Moから選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用することを特徴とするセパレータおよびそれを用いた電池。

【請求項4】該酸化物が非晶質であることを特徴とする請求項1、2及び3に記載の正極もしくはセパレータとそれを用いた電池。

【請求項5】該正極活物質が $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MaNi}_{(1-a)}\text{O}_2$  (MはCo, V, Mn, Fe, B, Mg, Al, Cu, Crのうち選ばれた1つ以上の元素、 $a=0.01-0.95$ ) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であることを特徴とする請求項1～4に記載の正極もしくはセパレータとそれを用いた電池。

【請求項6】前記負極活物質として、グラファイト、熱分解グラファイト、炭素繊維、気相成長炭素質材料、ピッチ系炭素質材料、コークス系炭素質材料、フェノール系炭素質材料、レーヨン系炭素質材料、ポリアクリロニトリル系炭素質材料、グラッシーカーボン、カーボンブラック、フルフリルアルコール系炭素質材料、ポリパラフェニレン等導電性材料からなる群より選ばれた低結晶性炭素、高結晶性炭素のうちの少なくとも一つあるいはこれらを複数個組み合わせた炭素材料を含むことを特徴とする請求項1～5記載の電池。

【請求項7】ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯コピー、

電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、音声入力機器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンター、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナー、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムに使用することを特徴とする請求項1～6に記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充放電が可能な電池に係り、特に非水電解液を用いた二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末(Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケーター)といった移動体通信（モバイル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化、軽量化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車に関心を集めている。しかし、現状の電池ではエネルギー密度、出力密度が低いことから走行距離が短い、加速性が悪い、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪いなどの問題点が生じている。

【0005】二次電池の中でも特に非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電圧が高く、かつ軽量で、高いエネルギー密度が期待されることから注目されている。この二次電池の正極材料としては、ポリアニリン、ポリアセン、ポリパラフェニレンなどの導電性高分子や $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$  などの遷移金属の酸化物、 $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  などのカルコゲナイト化合物等が代表的である。特に特開昭55-136131号公報で開示されている $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  等の二次電池正極はLi金属を負極として用いた場合4V以上の起電力を有することから高エネルギー密度が期待できる。し

かし、これら正極活物質が過充電時に発熱分解し熱暴走を起こして、電池が発火、爆発したり、圧壊や火中投棄などで爆発する等、安全性の面で問題があった。従来、正極の過充電時の安全性を確保するため、さまざまな添加剤が提案されている。例えば、正極に炭酸リチウム(特開平4-328278号公報)や、蓚酸リチウム(特開平4-329269号公報)を含有させたもの、あるいは正極に $\text{MCO}_3$  (Mは $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ )を添加させたもの(特開平6-111848号公報)などが開示されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】過充電時における電池の発火や爆発を抑制するためには、電池が発火する前に、電池内の内圧を増加させ、圧力スイッチにより、圧力弁の開放や、電流遮断を行う必要がある。炭酸リチウムや $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ などの炭酸塩、あるいは蓚酸リチウムなどは、過充電状態において分解し、ガス発生するため、電池内の内圧を上昇させることができ、そのため発火や爆発を抑制することができる。しかし、これらの物質が分解してガスが発生する電圧は、4.7~5.0Vと高く、通常の充電上限である4.2Vから4.6Vの低電圧においてはガス発生は起こらない。そのため、圧力スイッチが作動せず発火、爆発に至る電池が1割から2割程度発生する。また、圧壊や火中投棄においては上記の物質の分解よりも正極の分解による熱暴走反応の方が速いために、これらの物質を添加することによる効果は得られ難い。このように、過充電や圧壊、火中投棄などに対して二次電池の安全性向上を図るのに有効な方法はあまり見出されていない。

【0007】本発明は過充電や圧壊、火中投棄などに対して安全性を従来のものよりも向上させた、発火、爆発のない二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の正極及び電池は、正極活物質の周りに $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Mo}$ から選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする。

【0009】また、本発明の正極及び電池は、負極に対向する側の正極表面に、 $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Mo}$ から選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする。

【0010】さらに、本発明のセパレータ及び電池は、正極に対向する側のセパレータ表面に、 $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Mo}$ から選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆したものを使用することを特徴とす

る。

【0011】被覆する方法としては、 $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Mo}$ から選ばれた少なくとも1種を含む金属単体またはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、または酸化物のターゲットを用いて正極活物質粒子表面、あるいは負極に対向する側の正極表面、あるいは正極に対向する側のセパレータ表面にスパッタ等でこれらの層を被覆させるドライプロセスによる方法、金属を電解めっき、あるいは無電解めっきした後、還元雰囲気中で熱処理するか、あるいは酸化雰囲気中で熱処理することにより、表面に金属単体、あるいは金属間化合物、あるいは酸化物の膜を被覆させる方法、正極活物質粒子の表面に微粒子の金属単体あるいは金属間化合物、あるいは酸化物を混合させながら機械的に融合させることにより粒子表面にこれらの層を形成させる方法などがある。被覆の形状としては、正極活物質粒子表面、あるいは負極に対向する側の正極表面、あるいは正極に対向する側のセパレータ表面を膜状に被覆しても、粒状に複数個の粒子が被覆してもよい。

【0012】また、本発明の正極もしくはセパレータとそれを用いた電池は前記の酸化物が非晶質であることを特徴とする。これらの酸化物は好ましくは非化学量論組成であり、かつ化学量論組成よりも酸素量が少ないものが望ましい。

【0013】電解液としては、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマブチラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキサラン、1, 2-ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化合物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えば $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ , 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の塩との混合溶液を用いることにより、本発明の負極活物質は良好な特性を示す。

【0014】正極活物質としてはリチウムを挿入、放出

できるものであれば良いが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物である。例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnNi}_{(1-a)}\text{O}_2$  (MはCo, V, Mn, Fe, B, Mg, Al, Cu, Crのうち選ばれた1つ以上の元素、 $a=0.01-0.95$ )である。

【0015】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、音声入力機器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンター、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナー、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0016】即ち、本発明の正極、あるいはセパレータ、あるいはこれらを使用した電池を用いることにより、過充電や圧壊、火中投棄などに対して安全性を従来のものより向上させることができる。

【0017】具体的に本発明の作用を述べる。正極活物質の周りにTi, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Moから選ばれた少なくとも1種を含む金属及びまたはこれらの複数個の組み合わせにより得られる金属間化合物、及びまたは酸化物を被覆することにより、過充電でも特に低電圧での発火や、低温での発火、圧壊、火中投棄などの電圧に依存しない発火を抑制できる。本発明の電池はガス発生物質を内蔵して、発火する前に所定の電圧、あるいは所定の温度でガスを発生させることにより、電池内圧を増加させ、圧力弁の開放や、電流遮断を行うものとは全く異なる。すなわち、本発明の電池では、内圧上昇を引き起こす手段を講じたものではない。我々は電池の発火の原因を解析した結果、以下の結論に達した。正極活物質は過充電状態になると、非常に不安定となり、酸素を放出して自己分解しやすくなる。この分解反応は有機電解液が共存する状態では極めて大きな発熱を伴って200℃程度の低温で容易に分解する。この時発生した酸素ガスが電解液の分解によって生成した水素やハロゲン、あるいはこれらを含むラジカル種と反応し、発火、爆発を引き起こす。

【0018】本発明の電池では、発火、爆発の原因である正極から発生する酸素ガスを速やかに吸収させる物質

を内蔵し、酸素ガス濃度を低下させることにより発火、爆発を抑制できるものである。酸素吸収剤として種々検討した結果、Ti, Al, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B, Moの金属が酸素吸収能力に優れることがわかった。また、これらの金属間化合物でも良く、これらを含む酸化物でも酸素吸収能力があることが判った。これらの酸化物は非晶質であり、好ましくは非化学量論組成で、かつ化学量論組成よりも酸素量が少ないものが、より酸素を吸収できる。また、これらの物質は正極活物質の周りに付着させることによって効果が得られる他、正極の表面でも、セパレータの表面でも酸素を吸収できることが判った。セパレータの表面に付ける場合には正極側のセパレータ表面に付けることにより酸素の吸収が円滑に進行する。

【0019】このように本発明では、発火、爆発の要因となる酸素ガスを吸収させることで安全性を確保できるため、従来難しいとされてきた安全性試験の中でも特に、1.5～2.5℃の低電圧で発火する過充電や、低温での過充電、圧壊、釘さし、火中投棄などで効果を発揮できる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0021】(実施例1) 正極材料と、これに被覆する被覆材料として表1に示す材料を用い、それぞれ重量比で95:5となるように秤量した。これを遊星ボールミルを用いて回転数250rpm, Ar雰囲気中で15時間回転させ、被覆材料を正極表面に被覆させた。この粉末を85重量%, 結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%, 導電剤として黒鉛粉末を10重量%調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ20ミクロンのアルミ箔の両面に塗布した。負極には黒鉛粉末を使用し、これを87重量%, 導電剤としてアセチレンブラックを6重量%, 結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ10ミクロンの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。

【0022】微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻状に捲回し、sus製の電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液には1molの $\text{LiPF}_6$ を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかしめて1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は280mAで4.2Vまで充電後、(1)釘さし試験、(2)圧壊試験、(3)-10℃、1.5℃過充電試験、(4)700℃火中投棄試験を実施した。10本の電池のうち発火、爆発した電池の個

数を表1に示す。発火、爆発する電池の個数が少なく、  
安全性が向上した。

【0023】(比較例1)

【0024】

【表1】

表 1

	被覆材料	正極活性物質組成	(1) 新だし 圧力	(2) 圧力	(3) -10℃, 1.5C 過充電	(4) 水中投棄
実施例1	Ti	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2	0	2	1
"	Al	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	1	0	1	0
"	Sn	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	2	0	3	1
"	Bi	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	3	1	1	2
"	Cu	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	0	0	1	1
"	Si	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_2$	2	0	0	3
"	Ga	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	0	0	1	1
"	W	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mo}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	2	1	2	2
"	Zr	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$	1	0	1	1
"	Zr	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	2	0	0	1
"	$\text{TiO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	3	1	1	0
"	$\text{SnO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	2	0	1	1
"	$\text{SiO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	2	0	1	1
"	$\text{BiO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0	0	0	0
"	$\text{ZrO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiMnO}_2$	0	0	0	0
"	$\text{WO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiCoO}_2$	0	0	0	0
"	$\text{CuO}_{1-x}(0.1 < x < 0.6)$	$\text{LiNiO}_2$	3	0	2	2
"	$\text{GaO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	0	0	1	1
"	非晶質(a)- $\text{TiO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2	0	1	1
"	a- $\text{SnO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	0	0	0	0
"	a- $\text{SiO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2	0	0	1
"	a- $\text{BiO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	0	0	1	2
"	a- $\text{ZrO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2	0	0	0
"	a- $\text{WO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	0	0	1	1
"	a- $\text{CuO}_{1-x}(0.1 < x < 0.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2	0	1	1
"	a- $\text{GaO}_{2-x}(0.1 < x < 1.6)$	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2	0	1	1
比較例1	なし	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	10	7	10	6
実施例2	Ti	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2	0	1	1
実施例3	Ti	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	0	0	0	1

【0025】正極材料として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を85重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量％、導電剤として黒鉛粉末を10重量％調製した合剤を用い、実施例1と同様にして電池を作製した。実施例1と同様の安全性試験結果を表1に示す。実施例1と比較して発火した電池の個数が多い。

【0026】(実施例2)正極材料として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を85重量％、結着剤としてポリフッ化ビ

ニリデンを5重量％、導電剤として黒鉛粉末を10重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ20ミクロンのアルミ箔の両面に塗布した。負極には黒鉛粉末を使用し、これを87重量％、導電剤としてアセチレンブラックを6重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ10ミクロンの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポッ

ト溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロピレン製セパレータの正極側に粒径が5ミクロン以下のTi粉末とポリフッ化ビニリデンとを重量比で90:10となるように調製し、揮発性の有機溶剤で希釈した溶液をスプレーで噴霧し、乾燥した。実施例1と同様にして電池を作製し安全性試験を行った。結果を表1に示す。発火、爆発する電池の個数が少なく、安全性が向上した。

【0027】(実施例3) 正極材料として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を85重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量％、導電剤として黒鉛粉末を10重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ20ミクロンのアルミ箔の両面に塗布して乾燥した。粒径が5ミクロン以下のTi粉末とポリフッ化ビニリデンとを重量比で90:10となるように調製し、揮発性の有機溶剤で希釈した溶液をスプレーで上記の正極表面

に噴霧し、乾燥した。負極には黒鉛粉末を使用し、これを87重量％、導電剤としてアセチレンブラックを6重量％、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量％調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ10ミクロンの銅箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。実施例1と同様にして電池を作製し安全性試験を行った。結果を表1に示す。発火、爆発する電池の個数が少なく、安全性が向上した。

【0028】

【発明の効果】このように本発明では、発火、爆発の要因となる酸素ガスを吸収させることで安全性を確保できるため、従来難しいとされてきた安全性試験の中でも特に、1.5～2.5Cの低電圧で発火する過充電や、低温での過充電、圧壊、釘さし、火中投棄などで効果を発揮できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内